

II-VI 族希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の磁氣的性質に及ぼす Zn/Te 供給比の影響

Effect of Zn/Te Flux Ratio on Magnetic Properties of II-VI Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$

山形伸二*・斎藤秀和**・安藤功兒***・品川公成*

*東邦大学理学部, 千葉県船橋市三山 2-2-1 (〒274-8510)

**産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門, 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二 (〒305-8568)

S. Yamagata*, H. Saito**, K. Ando***, and K. Shinagawa*

*Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510 Japan

**Nanoelectronics Research Institute, AIST, Umezono 1-1-1 Central 2, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

We investigated the effect of Zn/Te flux ratio on magnetic properties of a II-VI diluted magnetic semiconductor (DMS) $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ films were grown on GaAs(001) using a molecular beam epitaxy method and changing the Zn/Te flux ratio. In all the films, single phase of DMS $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ was confirmed using magnetic circular dichroism measurements. We found that ferromagnetism appears in a limited range of the Zn/Te flux ratio. The magnetic properties of DMS $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ depend sensitively on not only the Cr concentration but also the Zn/Te flux ratio.

Key words: diluted magnetic semiconductor, ferromagnetism, molecular beam epitaxy, Zn/Te flux ratio, magnetic circular dichroism

1. はじめに

情報・通信機器のブロードバンド化による情報の大容量化にともない、既存の情報・通信技術に限界が指摘されている。この状況を打破するため、電子の電荷とスピンの二つの性質を同時に利用し、今までにない新しい機能を有するデバイスの実現を試みるスピントロニクス技術の研究が精力的に行われている。この技術のさらなる発展のためには、磁性体が示す磁氣的機能と、半導体が示す光・電氣的機能の両方の機能を併せ持つ材料が必要である。そのため、半導体中に磁性元素を置換させた希薄磁性半導体(DMS)の研究が活発に行われている^{1,2)}。III-V 族半導体である InAs や GaAs に磁性元素として Mn を置換させた $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ^{3,4)}, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ⁵⁾ は強磁性を示すため、現在 DMS 研究の中心となっている。最近では、これらの強磁性 DMS を使用し、トンネル磁気抵抗素子⁶⁾などのスピントロニクスデバイスの研究が活発に行われている。しかしながら、これらの材料で現在まで達成されている強磁性キュリー温度は最も高いものでも 160 ~ 170 K 程度であり^{7,8)}、室温(300 K)までには至っていない。

一方、我々は従来より磁性元素として Cr を含む材料系で強磁性 DMS の可能性を追求してきた⁹⁻¹³⁾。その結果、II-VI 族半導体である ZnTe をベースとした Cr を数%含む $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜において、DMS の証拠である磁性スピンとキャリアとの強い相互作用(sp-d 交換相互作用)を磁気光学効

果の測定により確認した^{9,10)}。さらに近年、Cr をより高濃度(20%)に含む $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜の作製に成功し、この材料が室温で強磁性を示す DMS であることを見出した^{14,15)}。これまで達成されたキュリー温度は最高で 300 K であり、これは sp-d 交換相互作用が確認されている DMS 物質中では最高の値である。しかしながら、この物質に関しては未だ不明な点が多く、磁氣的性質と成長条件の関係もその一つである。例えば、同じ Cr 濃度の試料でも異なるキュリー温度を示す場合がある¹⁴⁾。このことより、成長時における Cr の供給量以外の成長パラメーターがその磁氣的性質と強く関わっていることが示唆されるが、詳細は明らかではない。両者の関係を明らかにすることは、更なるキュリー温度の向上やこの材料を用いたスピントロニクスデバイス作製のために重要な意味を持つ。本研究では成長時における Zn/Te の供給比を系統的に変化させて $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜を作製し、その磁氣的性質への影響を調べた。

2. 実験方法

一般に DMS の合成のためには数%程度の磁性元素の置換を必要とするが、ZnTe に対する Cr の固溶限界はわずかに 0.5%ほどである⁹⁾。そこで、強い非平衡状態で試料の合成が行える分子線エピタキシー法によって高い Cr 濃度の $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜を作製した。この方法は、超高真空中においてクヌードセンセルを用いて各元素の分子線を発生させて、基板上に供給することで薄膜状の試料を作製する手法である。基板として ZnTe と同じ閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する半絶縁性の GaAs(001)を用いた。基板の表面の酸化層は、超高真空チャンバー内において、基板温度 420°C における原子状水素ビームの照射によって除去された。基板温度 250°C、Zn セルの温度を 295°C、Cr セルの温度を 1200°C または 1230°C とし、Te セルの温度を 310 ~ 350°C の間で 10°C 刻みで変化させて試料を成長させた。なお、我々は既に Cr 濃度を 20%程度まで置換することに成功しているが^{14,15)}、そのためには数百 Å 以上の厚みの ZnTe 緩衝層が必要となるため¹⁴⁾、後に述べる光学測定が困難となる場合が多い。そのため、本研究では直接 GaAs 基板上に数%程度

の Cr 濃度の $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜を成長させた。

試料の組成を、電子線マイクロアナライザー(EPMA)により決定した。いずれの試料においても、陽イオンと陰イオンの比、すなわち Zn と Cr のモル分率の和と Te モル分率の比は約 1:1 であることを確認した。作製した試料の X 線回折(XRD)パターンより、母体半導体 ZnTe と同一の結晶構造である閃亜鉛鉱型単相であることを確認した。DMS の合成と磁性不純物の有無の確認には、磁気光学効果の一種である磁気円二色性(MCD)測定を用いた。MCD を透過配置で測定するため、MCD 測定用試料の GaAs 基板を化学エッチングにより除去した。磁化測定には超伝導量子干渉計(SQUID)を用いて調べた。また、MCD および磁化の測定は、磁場を膜面に垂直に印加して行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr 濃度と成長速度の変化

Fig. 1 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜の成長速度および Cr 濃度の Te セル温度依存性を示す。Te セルの温度の上昇に伴う成長速度の増加は、 ZnTe で見られる一般的な性質である¹⁶⁾。Te セルの温度の増加に伴い、Cr 濃度は減少する傾向を示す。このことは、Cr の付着率および Te セルの温度と成長速度の関係から理解できる。すなわち、Cr の蒸気圧は非常に低く、付着率はほぼ 1 とみなすことができるため、いずれの試料においても Cr は、ほとんど再蒸発なく膜中に取り込まれているはずである。したがって、成長速度の増加に伴い、相対的に Cr 濃度は減少する結果となる。Cr セルの温度を 1200℃ とし、Te セルの温度を 340℃ および 350℃ で成長した試料の Cr 濃度は 3% 以下と非常に低くなり、強磁性の発現に必要であるとされる濃度¹²⁾以下となった。そのため、これらの試料に関しては、他の試料の場合よりも Cr セル

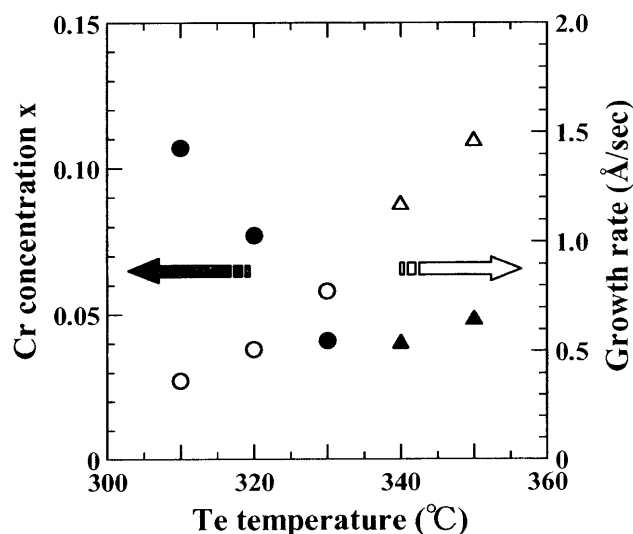


Fig. 1 Te cell temperature dependence of the Cr concentration x and growth rate of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ films. Circles and triangles denote the data of the films grown at Cr cell temperature of 1200℃ and 1230℃, respectively.

の温度を 30℃ 上昇させ、Cr 濃度が Te セルの温度 330℃ で成長した試料と同程度、すなわち、約 4% となるように調整した。

3.2 希薄磁性半導体の合成の確認と磁氣的均一性の評価

試料の磁氣的性質を評価する前に、作製した試料が確かに DMS であり、かつ、磁性不純物が存在しないことを確認する必要がある。XRD からは $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 単相であることが示されたが、この試料で強磁性不純物となりうる強磁性を示す NiAs 型 CrTe 化合物が析出して検出できない場合が多い^{15,17)}。そこで、MCD を用いて磁氣的均一性を評価した。MCD は左右円偏光の光吸収係数の差を測定するものであり、その強度はゼーマン分裂エネルギーに比例する¹⁰⁾。また、DMS の場合、ゼーマン分裂は磁化にほぼ比例する¹⁰⁾。さらに重要なことは、MCD は物質のバンド構造を反映するために、物質の“指紋”と見なせる点である¹⁰⁾。すなわち、MCD スペクトルの形状解析により、膜中にどのような磁気光学活性物質が含まれているか判断することができる。特に DMS の場合には、その最大の特徴である $sp-d$ 交換相互作用に起因する大きなゼーマン分裂のため、母相半導体のバンド構造の光学的臨界点に相当するエネルギー近傍で、MCD シグナルの顕著な増強が見られるはずである。

測定例として、Fig. 2 に ZnTe および Te セル温度 340℃ で作製された $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.04$) 膜の温度 20 K、磁場 10 kOe における MCD スペクトルを示す。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の MCD スペクトルの形状や強度は、 ZnTe と大きく異なっていることが明らかである。まず、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の低エネルギー側の L 臨界点(3.7 eV)における正のピークは、 ZnTe のそれと比較して強く増強されている。また、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の高エネルギー側の L 臨界点(4.1 eV)におけるシグナルの符号は負であり、低エネルギー側の L 臨界点の符号と異なっている。

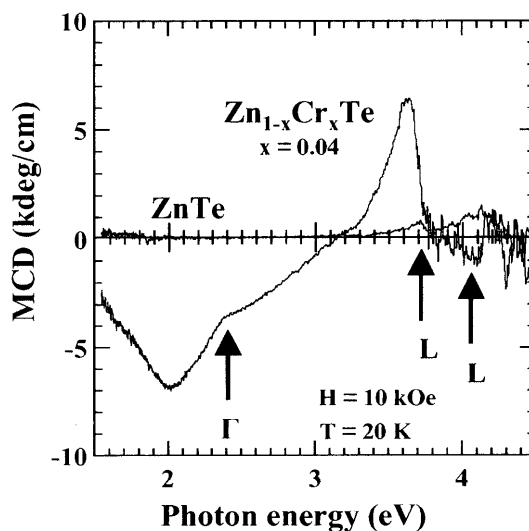


Fig. 2 MCD spectra of ZnTe and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.04$) grown at Te cell temperature of 340℃.

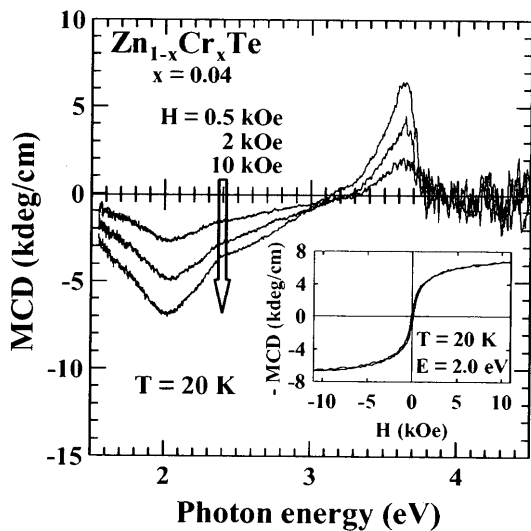


Fig. 3 MCD spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.04$) grown at Te cell temperature of 340°C at 20 K with various magnetic fields. The inset shows the magnetic field dependence of the MCD intensity at 2.0 eV with 20 K.

さらに、 Γ 臨界点(2.4 eV)付近では負のブロードなシグナルを示す。以上の特徴は希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ に特徴的な MCD スペクトル形状である^{9,10,14}。したがって、作製した試料は希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ として合成されていることが証明された。

さらに、作製した試料が $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 単相であることを確認するために、磁場の強度を変えて MCD スペクトルを測定した(Fig. 3)。磁性不純物がある場合、その MCD スペクトル形状は $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ のものと異なる。加えて磁気特性も $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ のものと異なるため、各磁場において MCD のスペクトルを測定すると、それぞれのスペクトル形状が異なるはずである。図より、全エネルギー範囲における MCD スペクトル形状は、いずれの磁場においても相似形を示した。他の試料についても、同様の結果を得ている。したがって、作製した試料は、いずれも磁性不純物を含まない $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 単相であることが確認された。

3.3 磁気特性の評価

作製した試料の磁気的性質を調べるために、SQUID 磁束計による磁化測定を行った。

Fig. 4 に温度 20 K で測定した $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 膜の磁化曲線の Te セル温度による変化を示す。磁化過程に顕著な Te セル温度依存性が見られる。注目すべきことに、Cr 濃度の最も高い試料(Te セルの温度 310°C)は強磁性特性を示さないばかりか、磁化率も非常に小さい。強磁性的な磁化曲線は Te セルの温度が $330 \sim 340^\circ\text{C}$ で観測され、また、Te セルの温度の最も高い 350°C では、Te セルの温度 340°C で作製した試料とほぼ同じ Cr 濃度であるにもかかわらず、常磁性的な磁化過程が観察された。また、いずれの試料においても MCD 強度の磁場依存性は、SQUID 測定による磁化過程

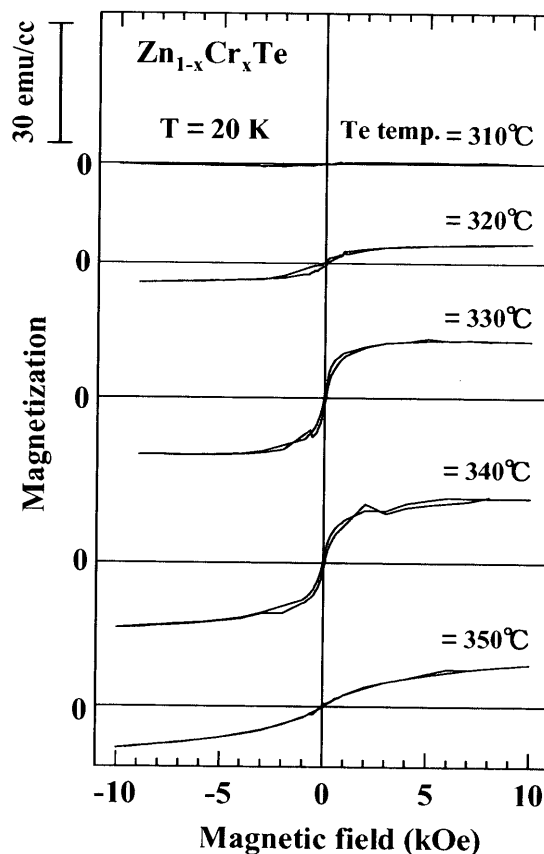


Fig. 4 Magnetization curves of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ films at various Te cell temperatures.

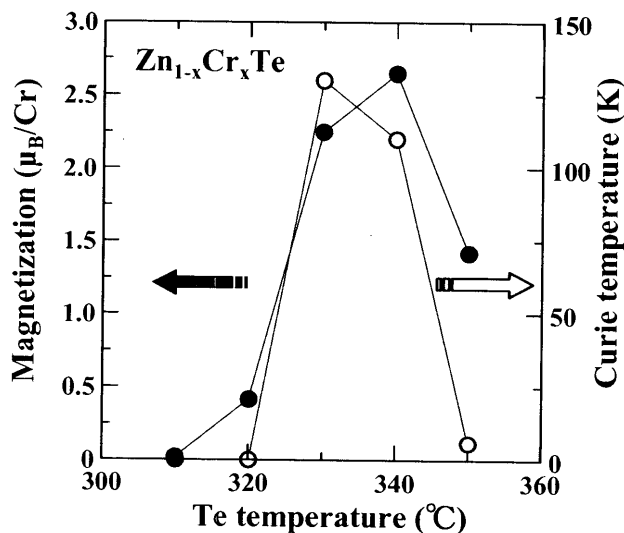


Fig. 5 Te cell temperature dependence of magnetization per Cr atom at 10 kOe with 20 K (●) and Curie temperature (○) of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ films.

と相似形を示した。例として、Te セル温度 340°C で作製された試料の MCD の磁場依存性を Fig. 3 の挿入図に示す。したがって、SQUID 測定による磁化は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ からの信号であることが分かる。

Fig. 5 に、温度 20 K、磁場 10 kOe における Cr 当たりの磁化の値およびキュリー温度の Te セル温度依存性を示

す。キュリー温度は磁化のアロット・プロットより求めた。Te セルの温度が 310 ~ 320°C では磁化が小さく、5 K 以上で強磁性は観測されなかった。330 ~ 340°C では強磁性が発現し(キュリー温度 120 ~ 130 K), 10 kOe での Cr 当たりの磁化は約 2.2 ~ 2.6 μ_B と見積られ、我々の過去のデータとほぼ等しい値を示す^{14,15)}。さらに Te セルの温度を上昇させるとキュリー温度は減少に転じ、Te セルの温度 350°C で成長した試料のキュリー温度は 5 K 程度と非常に低い。以上の結果より、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の磁気的性質は Zn セルや Te セルの温度、すなわち、Zn/Te 供給比に極めて敏感であり、Cr 濃度で一意的に決定されないことが明らかとなった。

$Zn_{1-x}Cr_xTe$ の磁化およびキュリー温度が Zn/Te の供給比に対して極大を持つ理由は本実験では明らかではない。一般に、薄膜の磁気特性は結晶の質に強く依存する。そこで、XRD で $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の (004) の回折ピークの半値幅を測定したところ、半値幅は Te セルの温度に対して単調に増加する傾向がみられ、キュリー温度との相関は見られなかった。また、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 膜の室温における電気抵抗率は、Te セルの温度に対して単調に減少し、同様にキュリー温度との相関は見られなかった。この振る舞いは、キャリア (ホール) 濃度が高く、電気伝導特性が金属的な試料ほど高いキュリー温度を示す $Ga_{1-x}Mn_xAs$ の場合¹⁸⁾ と異なり、現在のところ $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の磁気的性質がキャリア濃度と強く結びついているかは、不明である。なお、第一原理計算によるバンド計算の結果によれば^{19,20)}、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ における強磁性は、不純物バンドを介した二重交換相互作用により発生しているとされる。 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の強磁性発現機構を明らかにするために、このモデルによる定量的な議論も含めて、更なる検討が必要である。

4. まとめ

希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の成長時における Zn/Te 供給比が、その磁気的性質に及ぼす影響を調べた。MCD 測定より、試料は DMS であり、かつ、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 単相であることが確認された。 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の磁気的性質は、Zn/Te の供給比に非常に敏感であり、Cr 濃度で一意的に定まらないことが明らかとなった。この結果は、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ のキュリー温度の上昇や強磁性発現機構の解明に結びつくものと期待される。

謝辞 本研究を進めるにあたり、有益な議論をして頂いた産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 鈴木義茂博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. K. Furdyna: *J. Appl. Phys.*, **64**, R29 (1988).
- 2) H. Ohno: *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 110 (1999).
- 3) H. MuneKata, H. Ohno, S. von. Molnár, Armin Segmüller, L.L. Chang, and L. Esaki: *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1849 (1989).
- 4) H. Ohno, H. MuneKata, T. Penney, S. von. Molnár, and L. L. Chang: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992).
- 5) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
- 6) M. Tanaka and Y. Higo: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 026602 (2001).
- 7) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **67**, 241308(R) (2003).
- 8) D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, and H. Ohno: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3020 (2003).
- 9) K. Ando and A. Twardowski: Proc. 23th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. by M. Scheffer and R. Zimmermann, Berlin, Germany, 1996, p. 285.
- 10) K. Ando: Magneto-Optics, Springer Series in Solid-State Science, Vol.128, p.211 (S. Sugano and N. Kojima, Springer, Berlin, 2000).
- 11) H. Saito, W. Zaets, R. Akimoto, and K. Ando: *J. Appl. Phys.*, **89**, 7392 (2001).
- 12) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando: *Phys. Rev. B*, **66**, 081201(R) (2002).
- 13) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, Y. Suzuki, and K. Ando: *J. Appl. Phys.*, **91**, 8085 (2002).
- 14) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 207202 (2003).
- 15) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando: *J. Appl. Phys.*, **93**, 6796 (2003).
- 16) D. L. Smith and V. Y. Pickhardt: *J. Appl. Phys.*, **41**, 2366 (1975).
- 17) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **27**, 281 (2003).
- 18) H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, and M. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 398 (1999).
- 19) H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, K. Motizuki: *Physica E*, **10**, 242 (2001).
- 20) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L651 (2001).

2003 年 10 月 27 日受理, 2003 年 12 月 19 日採録